

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2924810号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月26日

(24) 登録日 平成11年(1999) 5月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

6 2 0

C 0 9 K 11/06

6 2 0

請求項の数 6 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平8-244492

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月17日

(65) 公開番号 特開平10-72580

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

審査請求日 平成8年(1996) 10月2日

(31) 優先権主張番号 特願平7-245607

(32) 優先日 平7(1995) 9月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-12430

(32) 優先日 平8(1996) 1月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-170808

(32) 優先日 平8(1996) 7月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号(72) 発明者 榎田 年男  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内(72) 発明者 玉野 美智子  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内(72) 発明者 奥津 聡  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内

審査官 高堀 栄二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

1

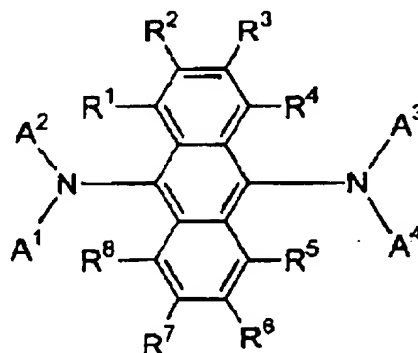
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔1〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

〔化1〕

2



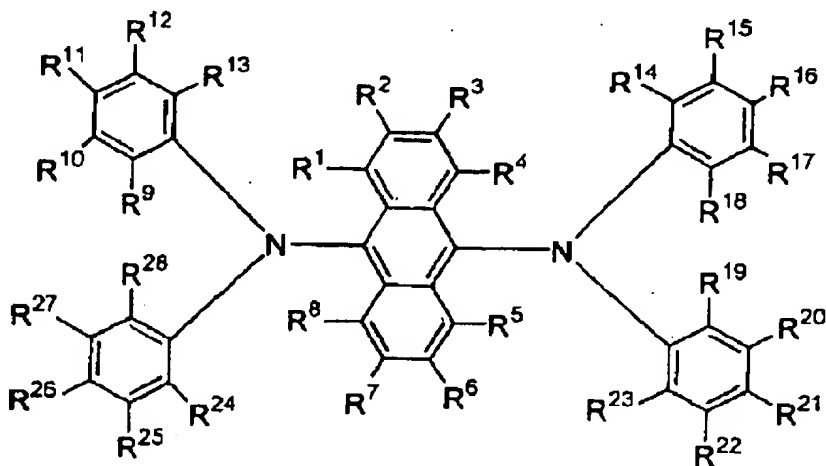
10

〔式中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換

3

もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。）。

【請求項2】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセ



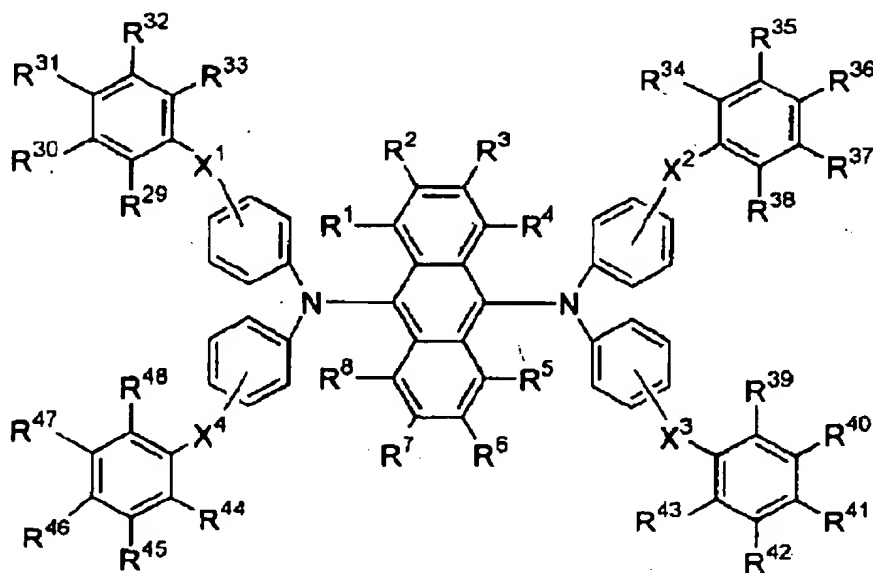
【式中、 $R^1 \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。】

【請求項3】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセ

ンス素子において、発光層が下記一般式〔3〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセ素子。

一般式〔3〕

【化3】

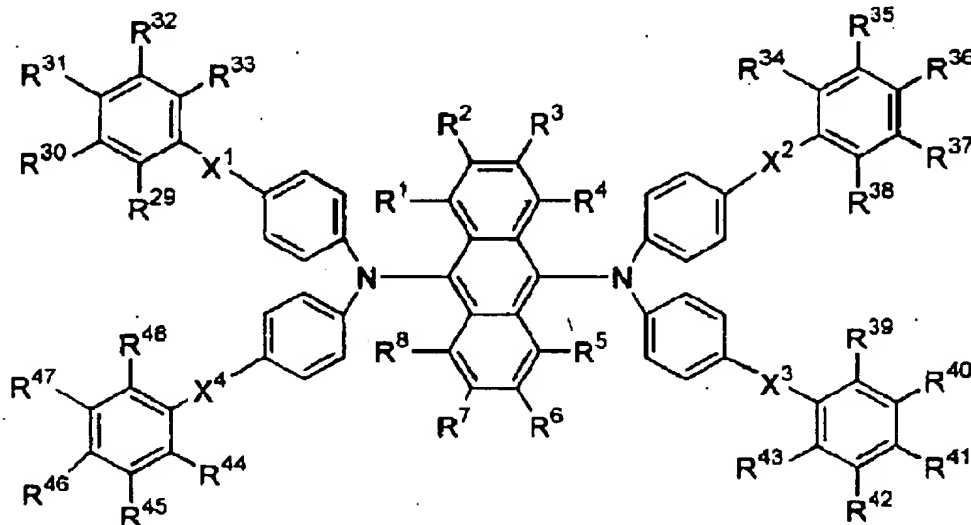


【式中、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{29} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立

に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のア

5

ルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$ および $y$ は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。]



[式中、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{29} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$ および $y$ は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で

6

【請求項4】 一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔4〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔4〕

〔化4〕

結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。]

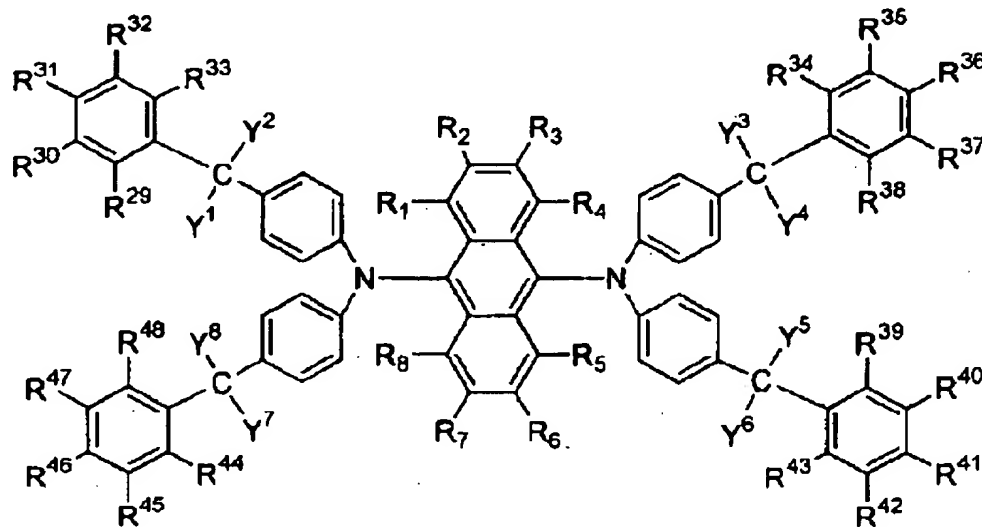
【請求項5】 一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔5〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔5〕

〔化5〕

7

8

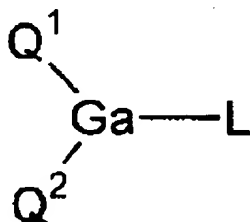


〔式中、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{29} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【請求項6】 ガリウム錯体化合物が、下記一般式〔7〕で示される化合物である請求項1～5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔7〕

〔化6〕



〔式中、 $Q^1$ および $Q^2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、 $L$ は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$  ( $R$ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基を表す。)、 $-O-Ga-Q^3$  ( $Q^3$ および $Q^4$ は、 $Q^1$ および $Q^2$ と同

じ意味を表す。)で示される配位子を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】 しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) ア

ルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式

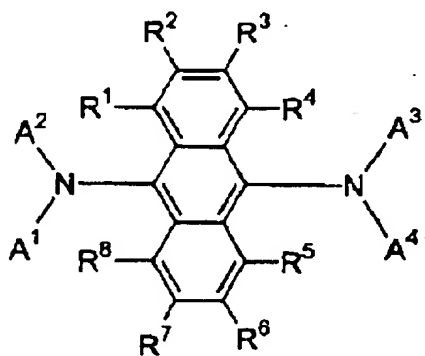
〔1〕ないし一般式〔5〕で示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度および発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔1〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

一般式〔1〕

〔化7〕

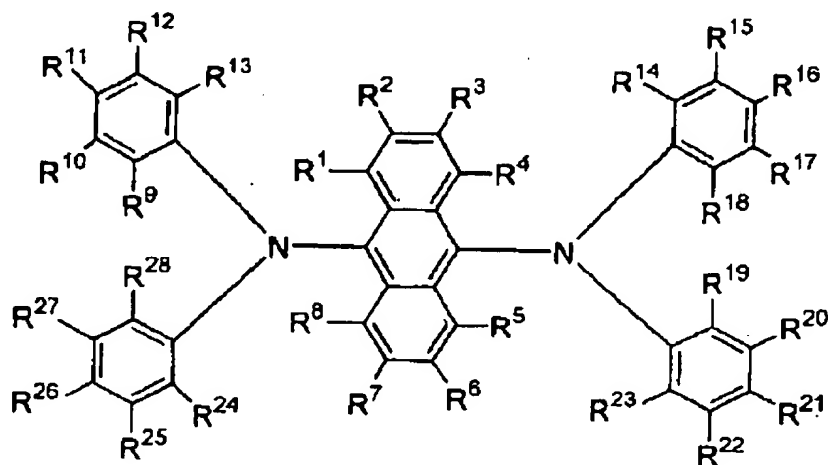


〔式中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。）〕

【0007】さらに本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔2〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式〔2〕

〔化8〕



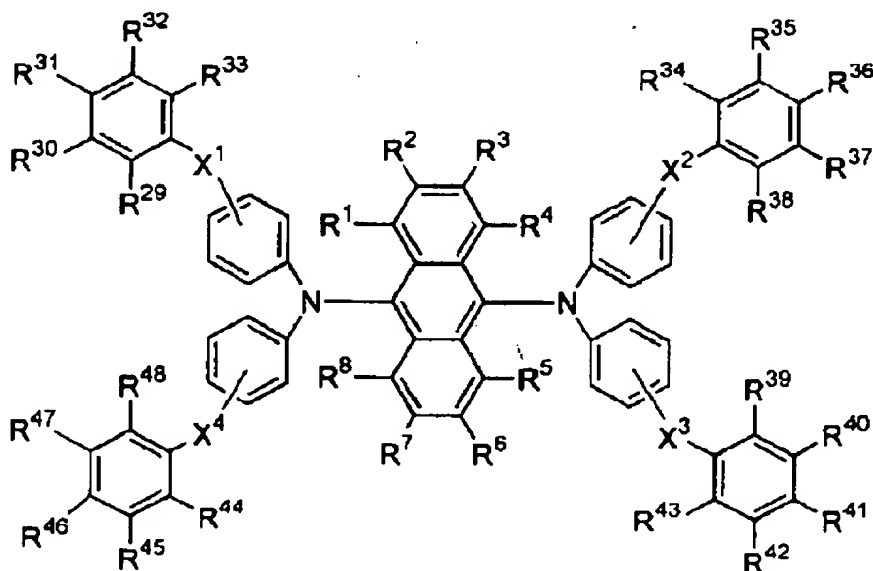
【化9】  
式(1)中、 $R^1 \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。]

【0008】さらに本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式

〔3〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式〔3〕

【化9】



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{29} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂

肪族環残基を表す。ここで、 $x$ および $y$ は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。]

【0009】さらに本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式

13

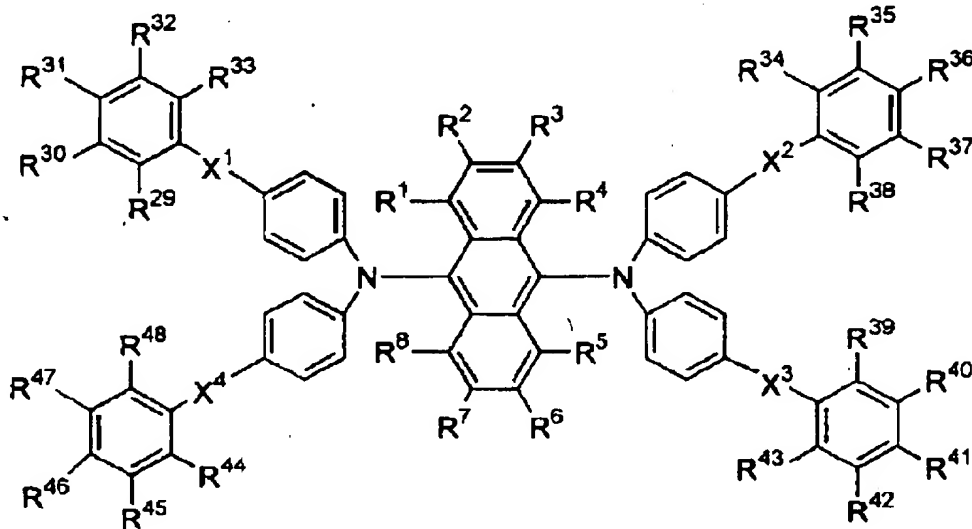
〔4〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクト

14

ロルミネッセンス素子である。

一般式〔4〕

〔化10〕



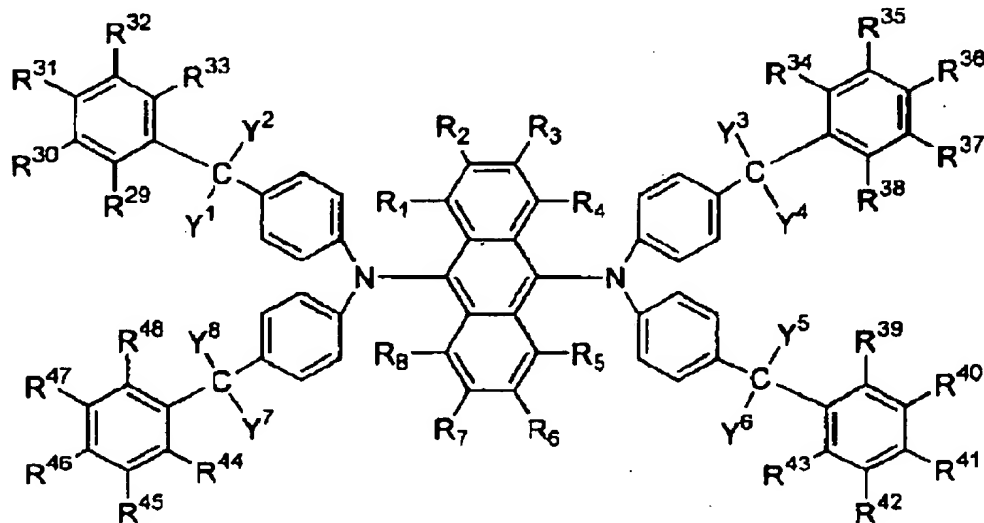
〔式中、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{29} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$ および $y$ は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で

結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【0010】さらに本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔5〕で示される発光材料を含有する層であり、上記発光層と陰極との間にガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を形成してなる有機エレクト

30 一般式〔5〕

〔化11〕



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{29} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立

50 に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のア



15

ルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同士で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。]

【0011】

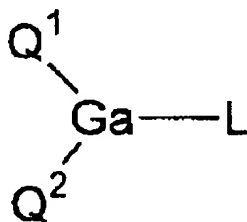
【0012】

【0013】

【0014】さらに本発明は、ガリウム錯体化合物が、下記一般式〔7〕で示される化合物である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式〔7〕

【化12】



〔式中、 $Q^1$ および $Q^2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$  (Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基を表す。)、 $-O-Ga-Q^3$  ( $Q^3$ および $Q^4$ は、 $Q^1$ および $Q^2$ と同じ意味を表す。)]で示される配位子を表す。]

【0015】

【0016】

【0017】

【発明の実施の形態】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の $A^1 \sim A^4$ における置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。本発明においてアリール基の芳香族炭素原子は窒素原子、酸素原子およびまたは硫黄原子により置換されていてもよい。このような、異種原子を含むアリール基としては、例えばフラニル基、チオフェニル基、ピロニル基、ピリジン基等がある。又、 $A^1$ と $A^2$ または $A^3$ と $A^4$ とが一体となってカルバゾール基

16

のような窒素原子を含むアリール基を形成してもよい。

【0018】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で示される化合物の $R^1 \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。

【0019】 $A^1 \sim A^4$ の有する置換基、および $R^1 \sim R^{48}$ の具体例は、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭

素、ヨウ素であり、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基等の炭素数1～20の未置換直鎖状又は分枝状アルキル基の他、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等の炭素数1～20のアルキル基の置換体があり、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基等の炭素数1～20の未置換のアルコキシ基の他、1，1，1-トリフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基の置換体があり、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等の芳香族炭素数6～18の置換もしくは未置換のアリール基があり、窒素原子、酸素原子およびまたは硫黄原子により芳香族炭素原子が置換されていてもよいアリール基としては、フラニル基、チオフェニル基、ピロール基、ピラニル基、チオピラニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、イミダゾール基、ピリミジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリル基、プリニル基等があり、置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等を形成しても良い。

【0020】本発明における一般式〔3〕および〔4〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、

S、C=O、SO<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、xおよびyは、それぞれ0~20の正の整数を表すが、x+y=0となることはない。置換または未置換のアルキレン基としては炭素数1~20のアルキレン基もしくはその置換体、置換または未置換の脂肪族環残基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、4-メチルシクロヘキシル環、シクロヘプチル環等の炭素数5~7の脂肪族環の二価の残基が挙げられる。X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>の置換アルキレン基又は置換脂肪族環残基の置換基としてはR<sup>1</sup>~R<sup>48</sup>で示した置換基がある。X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>の置換アルキレン基として好ましいものは、2,2-プロピレン基、ジクロロメチレン基、ジフルオロメチレン基、フェノキシメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、ベンジルオキシメチレン基などが挙げられる。

【0021】本発明における一般式〔5〕で示される化合物のY<sup>1</sup>~Y<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6~16のアリール基を表す。アルキル基およびアリール基の具体例は、前記のR<sup>1</sup>~R<sup>48</sup>で記述したアルキル基およびアリール基が挙げられる。

【0022】この化合物の中で、一般式〔3〕~〔5〕で表されるような芳香族環を有している置換基を持つ化合物、もしくは一般式〔1〕~〔5〕のR<sup>1</sup>~R<sup>48</sup>の隣接する置換基同士で芳香族環を形成している化合物は、

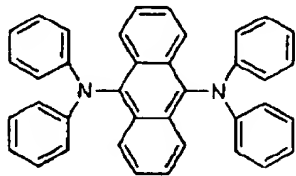
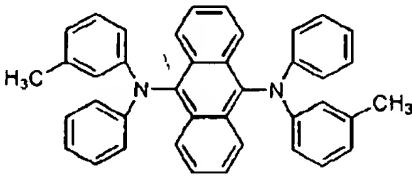
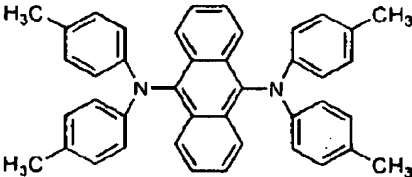
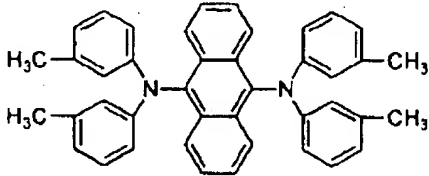
ガラス転移点や融点が高くなり電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。本発明の化合物は、これらの置換基に限定されるものではない。

【0023】本発明の一般式〔1〕~〔5〕で示される化合物の合成方法の一例を以下に示す。9,10-ジハロゲンアントラセン、置換基を有しても良いアミン誘導体、炭酸カリウムおよび触媒を溶媒中で反応させて、一般式〔1〕~〔5〕の化合物を合成することができる。9,10-ジハロゲンアントラセンに代えてアントラキノン誘導体からも合成することができる。炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水等を使用することができる。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、スズ、塩化第一スズ、ピリジン、三塩化アルミニウムまたは四塩化チタンがある。溶媒は、ベンゼン、トルエンまたはキシレンがある。以上の合成法は、限定されるものではない。

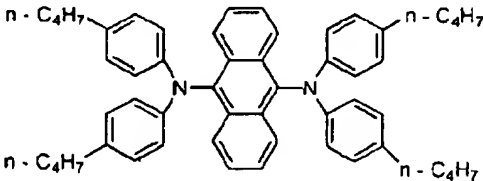
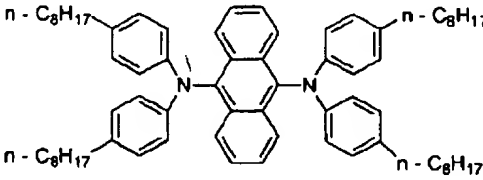
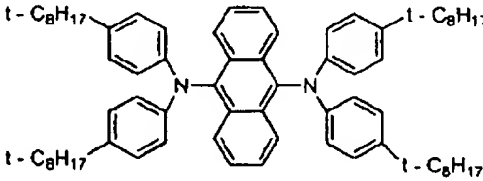
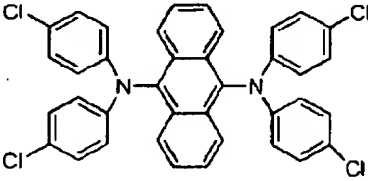
【0024】以下に、本発明の一般式〔1〕~〔5〕の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0025】

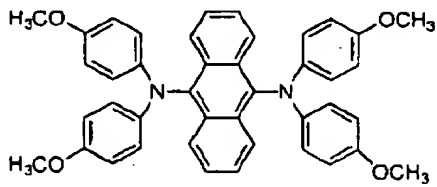
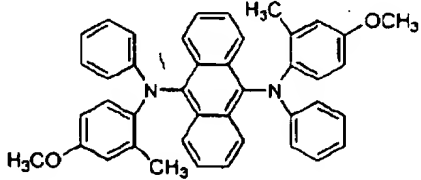
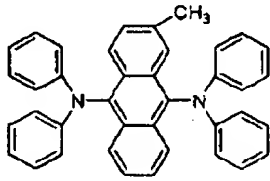
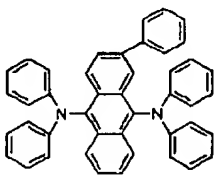
【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

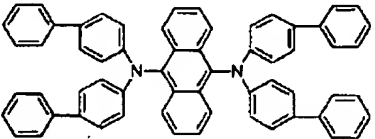
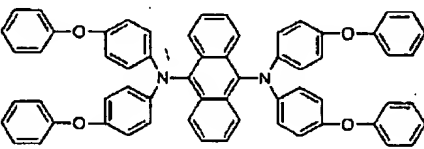
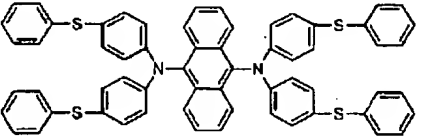
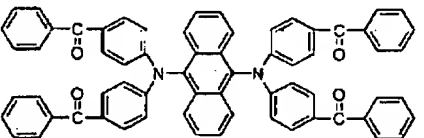
【0026】

化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

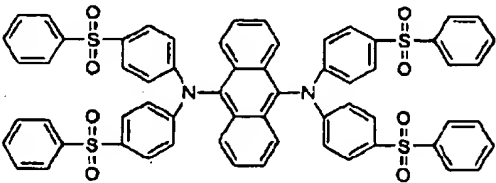
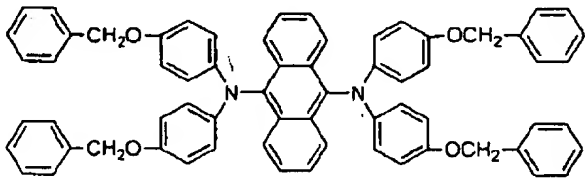
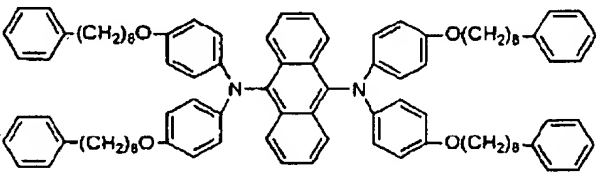
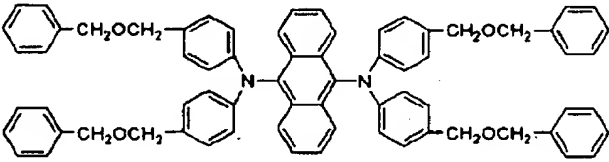
【0027】

化合物	化 学 構 造
( 9 )	
( 1 0 )	
( 1 1 )	
( 1 2 )	

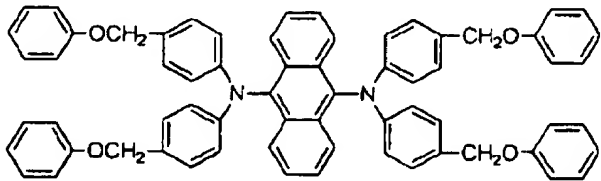
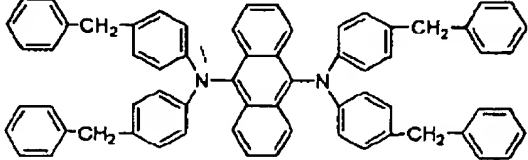
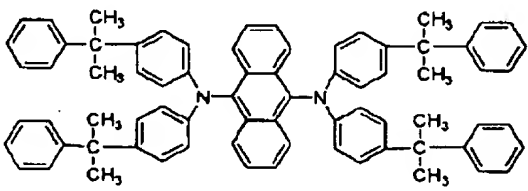
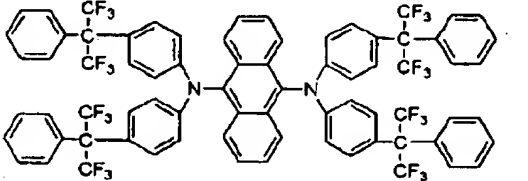
【 0 0 2 8 】

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0029】

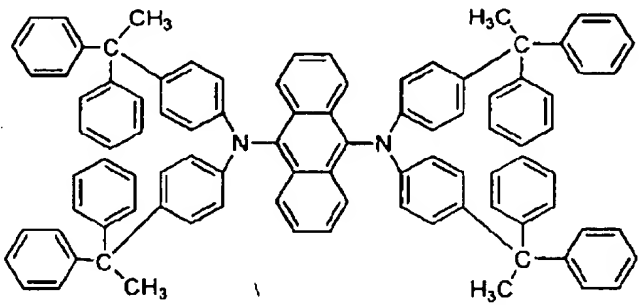
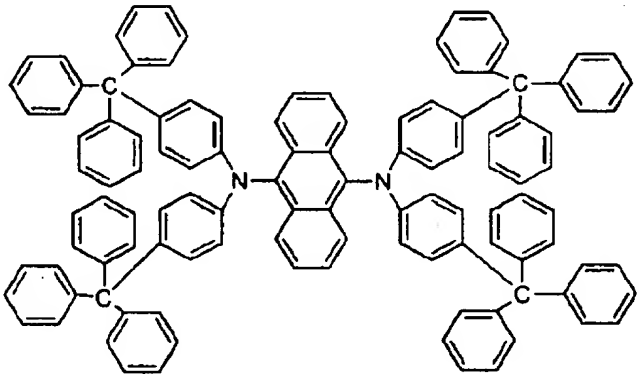
化合物	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

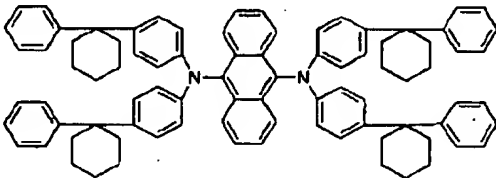
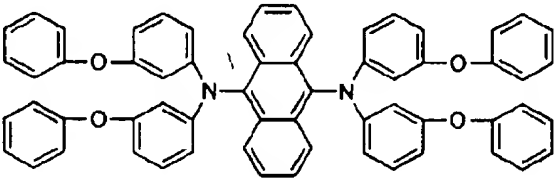
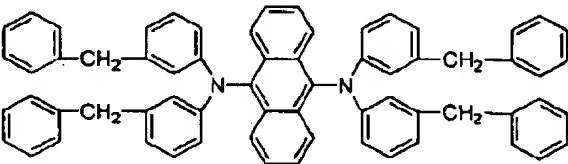
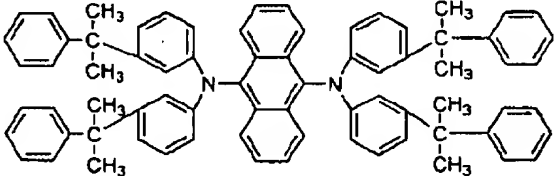
【0030】

化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

【0031】



化合物	化学構造
(25)	
(26)	

化合物	化学構造
(27)	
(28)	
(31)	
(32)	

【0033】

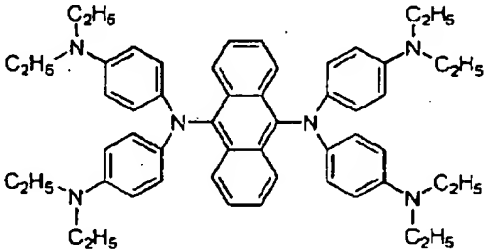
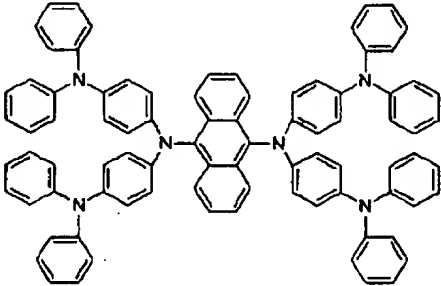
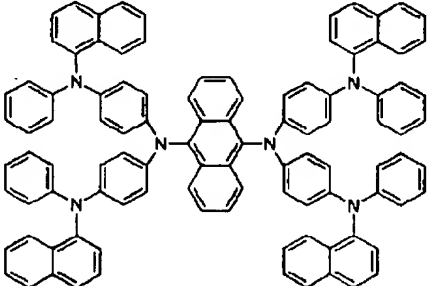
35

化合物	化 学 構 造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

【 0 0 3 4 】

化合物	化 学 構 造
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【 0 0 3 5 】

化合物	化 学 構 造
( 4 1 )	
( 4 2 )	
( 4 3 )	

化合物	化学構造
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	

【0037】本発明の一般式〔1〕～〔5〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電場発光性にも優れている。また、金属電極からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0038】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子であり、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い発光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型は、(陽極/発光層/電子注入材料/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入材料/陰極)の多層構造で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕～

30 【5】の化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性をもっているため、発光材料として発光層に使用できる。

【0039】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕～〔5〕の化合物に加えて、さらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、50 材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電

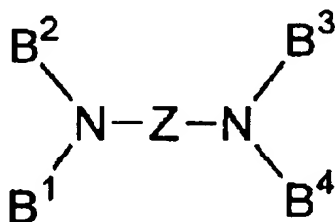
極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0040】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリピニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0041】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、下記一般式〔6〕で表される化合物、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) - 4-フェニル - シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

一般式〔6〕

〔化13〕



〔式中、 $B^1 \sim B^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。Zは、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。〕

【0042】本発明における一般式〔6〕で示される化合物の $B^1 \sim B^4$ の具体例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の芳香族炭素で構成されるアリール基、又は芳香族炭素原子が窒素原子、酸素原子およびまたは硫黄原子により置換されていてもよいアリール基、例えば、フラニル基、チオフェニル基、ピロール基、ピラニル基、チオピラニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、イミダゾール基、ピリミジニル基、ピリジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリル基、プリニル基等であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。置換基としては、 $R^1 \sim R^{48}$ で具体例に例示された置換基がある。

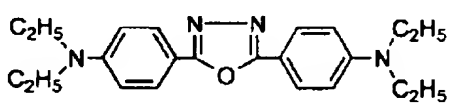
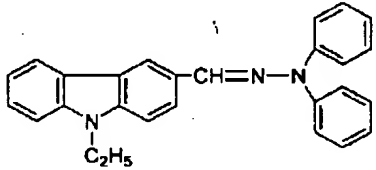
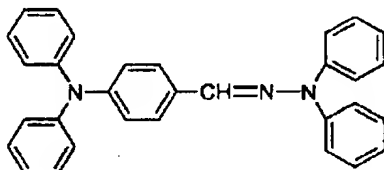
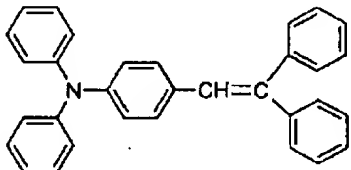
【0043】Zは、二価のアリーレン基であり、フェニレニル基、ビフェニレニル基、ターフェニレニル基、ナフチレニル基、アントリレニル基、フェナントリレニル基、フルオレニレニル基、ピレニレニル基、フラニレニル基、チオフェニレニル基、ピローレニル基、ピラニレニル基、チオピラニレニル基、ピリジニレニル基、チアゾリレニル基、イミダゾーリニル基、ピリミジニレニル基、ピリジニレニル基、トリアジニレニル基、インドリニレニル基、キノリレニル基、プリニレニル基等のアリール基に対応する二価の残基がある。置換基としては、 $R^1 \sim R^{48}$ で具体的に例示された置換基がある。

【0044】以下に、さらに効果的な正孔注入材料である本発明の一般式〔6〕の化合物およびその他の材料の代表例を、表2に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

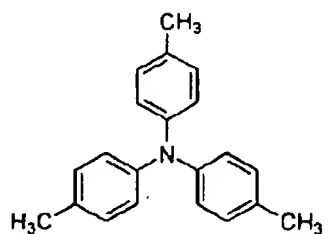
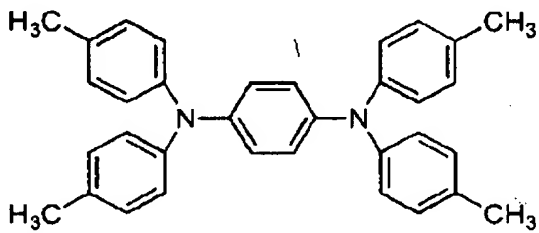
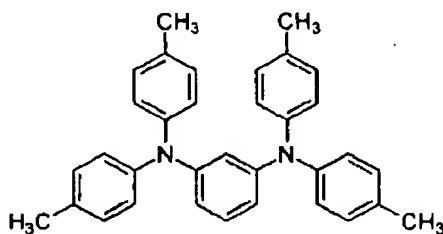
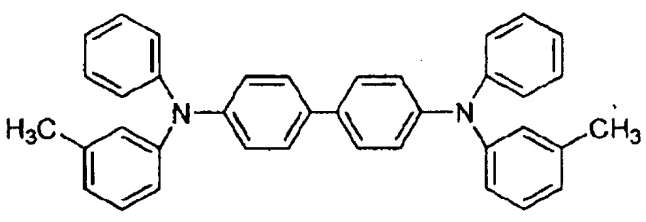
【0045】

〔表2〕

43

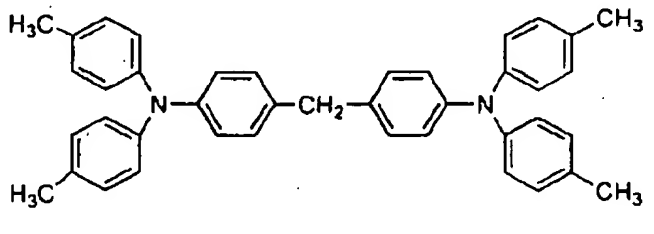
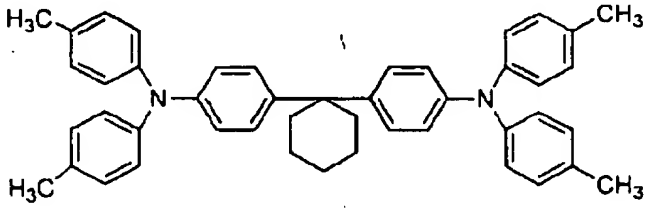
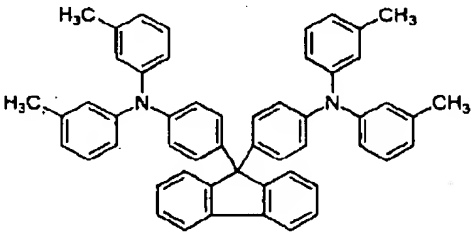
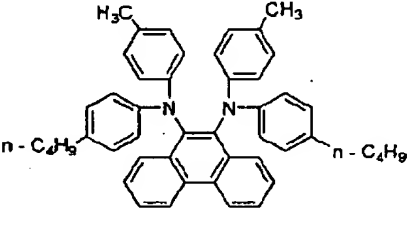
化合物	化学構造
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	

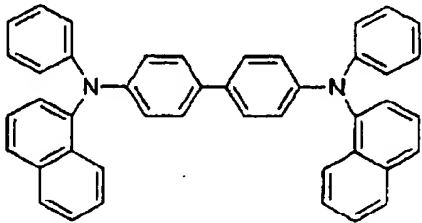
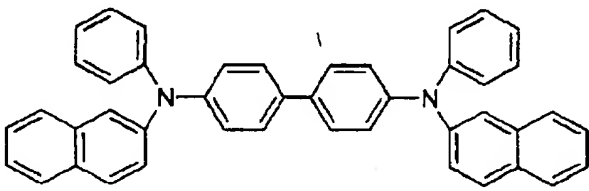
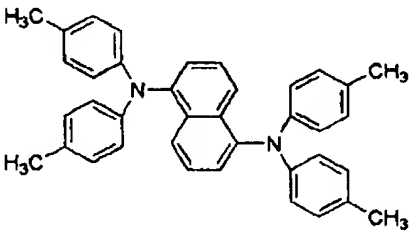
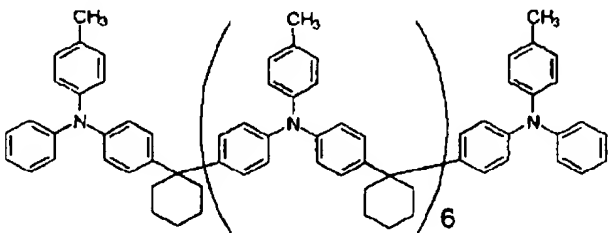
【0046】

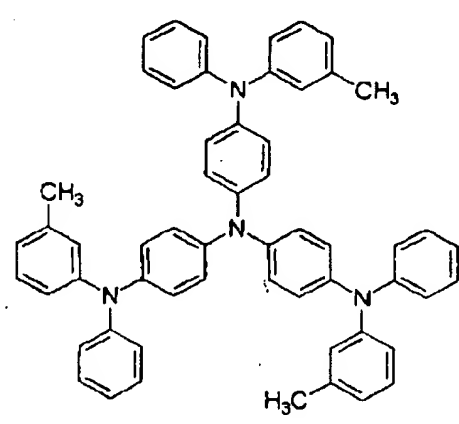
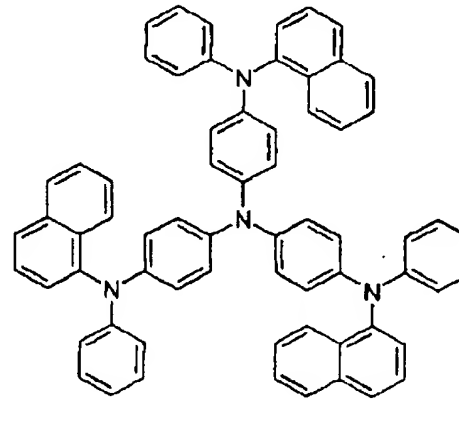
化合物	化学構造
A-5	 <chem>Cc1ccc(N(c2ccc(C)cc2)c3ccc(C)cc3)cc1</chem>
A-6	 <chem>Cc1ccc(N(c2ccc(C)cc2)c3ccc(N(c4ccc(C)cc4)c5ccc(C)cc5))cc3</chem>
A-7	 <chem>Cc1ccc(N(c2ccc(C)cc2)c3ccc(N(c4ccc(C)cc4)c5ccc(C)cc5))cc3</chem>
A-8	 <chem>Cc1ccc(N(c2ccccc2)c3ccc(N(c4ccccc4)c5ccc(N(c6ccccc6)c7ccc(C)cc7)cc5)cc3)cc1</chem>

【0047】



化合物	化学構造
A-9	
A-10	
A-11	
A-12	

化合物	化学構造
A-13	
A-14	
A-15	
A-16	

化合物	化学構造
A-17	
A-18	

【0050】フタロシアニン(Pc)誘導体としては、 $H_2Pc$ 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 $Cl_2SiPc$ 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc-O-GaPc$ 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0051】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子輸送効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0052】本発明の有機EL素子において、効果的な電子注入材料は、ガリウム錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、ガリウム錯体化合物と

しては、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これに限定されるものではない。また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサチアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチル

40

50

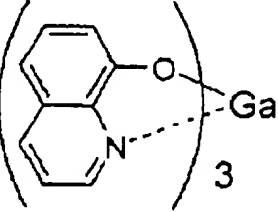
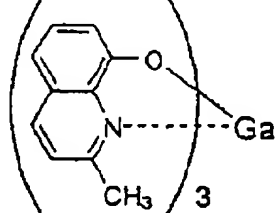
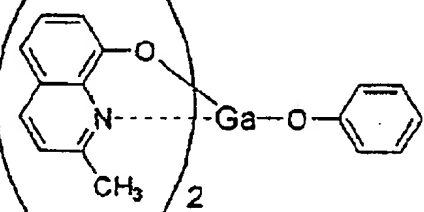
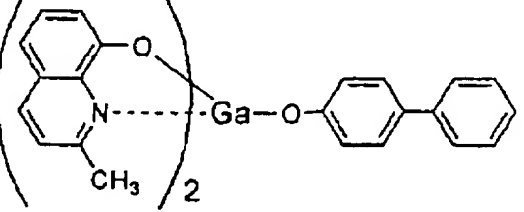
ベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0053】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は一般式[7]の化合物であり、一般式[7]の $Q^1$ 、 $Q^4$ は、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナリジン、8-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、8-ヒドロキシ-5-メチルキノリン、8-ヒドロキシ-3,5,7-トリフルオロキノリン等のヒドロキシキノリン誘導体、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、-OR(Rは水素原子、置換も

しくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基を表す。)、-O-Ga-Q<sup>3</sup>( $Q^4$ )( $Q^3$ および $Q^4$ は、 $Q^1$ および $Q^2$ と同じ意味を表す。))を示す。ここで、ハロゲン原子、アルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基、および-O-R基のRのアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基は、前記の一般式[1]～[5]で記述した $R^1$ ～ $R^{48}$ と同様の基を表す。置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7の未置換シクロアルキル基または該シクロアルキル基の任意の位置に炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換したシクロアルキル基がある。

【0054】以下に、本発明の有機EL素子に使用する一般式[7]の化合物の代表例および電子注入材料の代表例を、表3に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

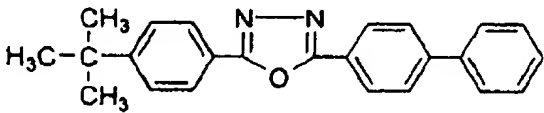
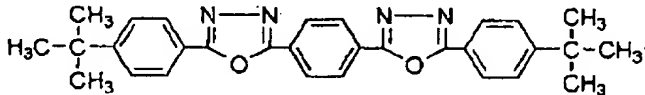
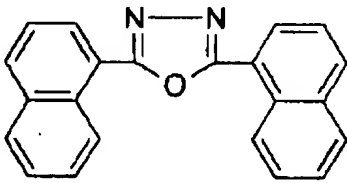
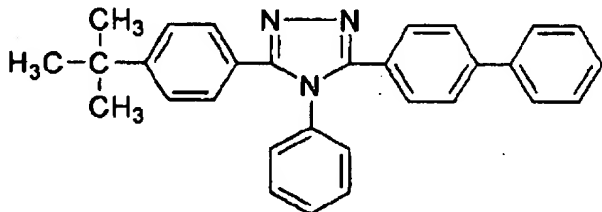
【0055】

化合物	化学構造
B-4	
B-6	
B-11	
B-12	

化合物	化 学 構 造
B-13	
B-15	
B-20	

【0057】  
【0058】

【0059】  
【0060】

化合物	化学構造
B-21	
B-22	
B-23	
B-24	

【0061】本有機EL素子においては、発光層中に、一般式〔1〕～〔5〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0062】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、

イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択され

る。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0063】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレ

ン板、ポリエチレンテレフレート板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0064】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5nmから10 $\mu$ mの範囲が適しているが、10nmから0.2 $\mu$ mの範囲がさらに好ましい。

【0065】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

#### 元素分析結果

C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> として

計算値(%) : C : 89.06

実測値(%) : C : 89.11

#### 【0070】化合物(6)の合成方法

9,10-ジブromoアントラセン25部、4,4'-ジ-n-オクチルジフェニルアミン100部、および炭酸カリウム40部、銅粉末2部、塩化第一銅2部を入れ、ニトロベンゼン80部中で210℃にて30時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈し、クロロホルムで

#### 元素分析結果

C<sub>70</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub> として

計算値(%) : C : 87.50

実測値(%) : C : 87.52

#### 【0071】

#### 化合物(23)の合成方法

9,10-ジヨードアントラセン15部、(4,4'-ジ(2-フェニルイソプロピル))ジフェニルアミン27部、および炭酸カリウム12部、銅粉末0.8部を入れ、200℃にて30時間加熱撹拌した。その後、50

【0066】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用い、更には特定の正孔注入層もしくは電子注入層と組み合わせることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0067】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0068】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

#### 【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 20 化合物(1)の合成方法

ベンゼン200部中に、アントラキノン10部、ジフェニルアミン35部、およびピリジン15部を入れ、10℃にて四塩化チタン40部を滴下し、20時間室温で撹拌した。その後、500部の水で希釈し、希水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この後、酢酸エチルで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製して黄色の蛍光を有する針状結晶8部を得た。分子量分析の結果、化合物(1)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

30

H : 5.47 N : 5.47

H : 5.55 N : 5.34

抽出をおこなった。このクロロホルム層を濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、n-ヘキサンで再沈殿をして黄色の蛍光を有する粉末28部を得た。分子量分析の結果、化合物(6)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

40

H : 9.58 N : 2.92

H : 9.53 N : 2.95

0部の水で希釈し、クロロホルムを用いて、抽出をおこなった。このクロロホルム層を濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、n-ヘキサンで再沈殿をして黄色の蛍光を有する粉末18部を得た。分子量分析の結果、化合物(23)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

50



## 元素分析の結果

計算値 (%) : C : 90.24

実測値 (%) : C : 90.59

## 【0072】化合物(33)の合成方法

9, 10-ジヨードアントラセン12部、1-ナフチルフェニルアミン25部、および炭酸カリウム20部、銅粉末0.6部を入れ、200℃にて30時間加熱攪拌した。その後、600部の水で希釈し、クロロホルムを用いて、抽出をおこなった。このクロロホルム層を濃縮

## 元素分析結果

C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>として

計算値 (%) : C : 90.20

実測値 (%) : C : 90.39

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

## 実施例1~31 比較例1~8

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表4の条件で、正孔注入材料を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、表4に示した発光材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、表4に示した電子注入材料を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表

表4

実施例	正孔注入材料	発光材料	電子注入材料
1	(A-13)	(1)	(B-11)
2	(A-13)	(6)	(B-11)
3	(A-13)	(10)	(B-11)
4	(A-13)	(11)	(B-11)
5	(A-13)	(13)	(B-11)
6	(A-13)	(14)	(B-11)
7	(A-13)	(18)	(B-11)
8	(A-13)	(22)	(B-11)
9	(A-13)	(23)	(B-11)
10	(A-13)	(24)	(B-11)
11	(A-13)	(25)	(B-11)
12	(A-13)	(26)	(B-11)
13	(A-13)	(32)	(B-11)
14	(A-13)	(33)	(B-11)
15	(A-13)	(34)	(B-11)
16	(A-13)	(36)	(B-11)
17	(A-13)	(37)	(B-11)
18	(A-13)	(39)	(B-11)

C<sub>74</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>として

H : 6.91 N : 2.85

H : 6.81 N : 2.60

し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、n-ヘキサンで再結晶をして黄色の蛍光を有する針状結晶27部を得た。分子量分析の結果、化合物(33)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

5に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印加時の輝度である。また、一般式[1]で示される発光材料としては、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>の置換基にアリール基を持つもの、もしくは隣接した置換基で芳香族環を形成している化合物が、ガラス転移点温度や融点温度が高く、発光駆動させた場合の初期輝度や寿命特性が良好であった。また、有機EL素子の素子構成としては、一般式[1]~[5]の発光材料に、一般式[6]の正孔注入材料および一般式[7]の電子注入材料を組み合わせた素子が、最も良好な特性を示した。比較例として、電子注入材料として表6に示した化合物(B-3)を使う以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成した。結果を表5に合わせて示した。

【0078】

19	(A-13)	(40)	(B-11)
20	(A-13)	(43)	(B-11)
21	(A-13)	(23)	(B-4)
22	(A-13)	(23)	(B-6)
23	(A-13)	(23)	(B-12)
24	(A-13)	(23)	(B-13)
25	(A-13)	(23)	(B-15)
26	(A-13)	(23)	(B-21)
27	(A-13)	(23)	(B-22)
28	(A-13)	(23)	(B-23)
29	(A-13)	(23)	(B-24)
30	(A-13)	(23)	(B-11)
31	(A-8)	(14)	(B-11)

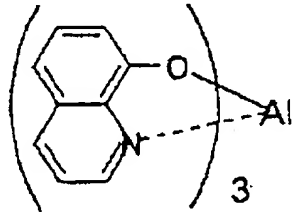
比較例1	(A-2)	(1)	(B-3)
比較例2	(A-8)	(1)	(B-3)
比較例3	(A-10)	(1)	(B-3)
比較例4	(A-11)	(1)	(B-3)
比較例5	(A-12)	(1)	(B-3)
比較例6	(A-13)	(1)	(B-3)
比較例7	(A-16)	(1)	(B-3)
比較例8	(A-18)	(1)	(B-3)

表5

実施例	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率 (lm/W)
1	1100	23000	2.8
2	2300	56000	4.7
3	1300	33000	3.1
4	1000	22000	2.5
5	2200	32000	2.5
6	3030	58000	4.3
7	3500	78000	5.1
8	3500	69000	5.0
9	5100	110000	12
10	5000	100000	10
11	5600	125000	10
12	4800	78000	8.2
13	3800	58000	7.3
14	3200	51000	5.8
15	3700	63000	5.7
16	3100	45000	4.4
17	3600	48000	5.3
18	2500	39000	3.8
19	2300	33000	3.8
20	2100	34000	3.5
21	1460	15000	1.9
22	1600	18500	2.2

67	(34)		68
23	4800	89000	8.0
24	4500	77000	7.7
25	3900	65300	7.3
26	2100	20000	3.2
27	2500	21000	3.1
28	2800	22000	2.5
29	2400	23000	2.4
30	5000	108000	11
31	4500	71000	6.9
-----			
比較例1	250	10200	0.65
比較例2	430	16100	1.5
比較例3	400	15000	1.4
比較例4	430	15500	1.6
比較例5	480	16000	1.9
比較例6	520	18600	2.1
比較例7	450	14000	1.2
比較例8	410	15300	1.5
-----			

表6 化合物(B-3)

化合物	化学構造
B-3	

## 【0079】

## 実施例32

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材料(A-16)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(23)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として(B-23)を真空蒸着して、膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで(770cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度27000(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.8(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 【0080】

## 実施例33

ITO電極と化合物(A-16)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例32と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1200(cd/m<sup>2</sup>)、最

高輝度29000(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.70(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 【0081】

## 実施例34

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材料(A-4)を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、正孔注入材料(A-13)を真空蒸着して膜厚10nmの第2の正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(24)を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料(B-12)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで1100(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度87000(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率9.3(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 実施例35

化合物(A-16)の代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例32

と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで650 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度15000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.30 (lm/W)の緑色発光が得られた。

【0082】本実施例で示された有機EL素子は、発光輝度として10000 (cd/m<sup>2</sup>)以上であり、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3 (mA/cm<sup>2</sup>)で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができ、ダークスポットもほとんど観察されなかったのに対して、比較例の有機EL素子は、500時間以下の発光時間で初期の発光輝度の半分以下になり、多くのダークスポットが観測され、発光時間と共に、その数が増加し、大きくなった。本発明の有機EL素子材料を使用した有機EL素子は、発光材料の蛍光量子効率が極

めて高いので、この発光材料を使用した素子においては、低電流印可領域での高輝度発光が可能になった。

【0083】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

10 【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。以上により本発明で示した化合物を、有機EL素子の少なくとも一層に使用すること、および、本発明の素子構成により形成された有機EL素子は、高輝度、高発光効率、長寿命の有機EL素子を容易に作製することが可能となった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平8-3122 (JP, A)  
特開 平7-331238 (JP, A)  
特開 平8-53397 (JP, A)  
欧州特許出願公開650955 (EP, A  
1)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)  
H05B 33/14  
C09K 11/06 620  
CA (STN)  
REGISTRY (STN)